



(19) 日本国特許庁 (JP)

公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 4 6 6 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 6 日

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C O 4 B 35/495
35/16
H O 1 L 23/15

C O 4 B 35/00 J
35/16 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 6 - 172384

(71) 出願人 000006633

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 25 日

京セラ株式会社
京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地
の 22

(72) 発明者 鬼谷 正光

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 濱野 智

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 松岡 孝浩

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式
会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス—セラミック焼結体及びその製造方法並びにガラス—セラミック基板

(57) 【要約】

【目的】 基板の機械的強度を高めることができ、これにより、メタライズの接着強度を向上することができるガラス—セラミック焼結体を提供する。

【構成】 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有しており、スピネル結晶相が焼結体中に 10 重量% 以上存在することを特徴とするガラス—セラミック焼結体および基板である。このような焼結体及び基板は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する混合粉末にバインダーを添加した後、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において 925 ~ 1000℃ で焼成することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有するガラス—セラミック焼結体であって、スピネル結晶相が焼結体中に10重量%以上存在することを特徴とするガラス—セラミック焼結体。

【請求項2】 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する混合粉末にバインダーを添加した後、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において925～1000℃で焼成すること

を特徴とするガラス—セラミック焼結体の製造方法。

【請求項3】 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する焼結体からなる絶縁体と、この絶縁体中に内蔵された銅を主成分とする配線層とを有するガラス—セラミック基板であって、前記絶縁体中には、スピネル結晶相が10重量%以上存在することを特徴とするガラス—セラミック基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、集積回路（IC）や電子部品を搭載するための基板等に用いられるガラス—セラミック焼結体及びその製造方法並びにガラス—セラミック基板に関するものである。

【0002】

【従来技術】 電子機器の混成集積回路などに用いられる回路基板として、所定の導体パターンが形成されたグリーンシートを複数枚積層して一体焼成した多層回路基板がある。この多層回路基板には、①熱膨張係数がSiの熱膨張係数（ $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 前後）に近いこと、②機械的強度が高いこと、③誘電率が低いこと、④800～1000℃程度の低温で焼成できること等が要求されている。このうち、①については厳しい温度環境下でもSiチップとの良好な接続性を確保するために必要な特性である。②は多層回路基板に種々の電子部品や入出力端子等を接続する工程上で基板に加わる応力から基板が破壊したり、欠けを生じたりすることを防止するために必要な特性である。③は多層回路基板に設けられた電子回路の信号伝播速度を速めるために必要な特性である。④は金、銀、銅等の配線抵抗が小さい低融点の金属を内部配線材料として用いるのに必要な特性である。

【0003】 これらの特性を満たした多層回路基板を得る為の多層回路基板用組成物として、特開平4-321258号公報には50～90重量%の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスと、10～50重量%のアルミナからなるものが開示されている。この多層回路基板用組成物の結晶ガラスは焼成後の結晶相中にコージュライト相（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）が主に生成されるように SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO および B_2O_3 を所定の割合で

含んでおり、またコージュライト相が主に生成するように焼成を行うものである。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】 回路基板におけるメタライズの接着強度は基板材料（磁器）の抗折強度に大きく影響される。ガラス—セラミック基板におけるメタライズの接着強度を評価した場合、メタライズと磁器の界面における接合が充分であれば、その剥がれ形態はメタライズの接着している部分の磁器が破壊される、いわゆる磁器剥がれとなる。よって、ガラス—セラミック基板において、磁器の抗折強度が高いほどメタライズ強度も高くなる。ところが、従来の基板の抗折強度はせいぜい20kg/mm²程度であり、このためメタライズ強度も2kg/mm²以下と非常に低いものであった。

【0005】 このようにメタライズの接着強度が低くなると、入出力端子部にリード線を接続させた場合や、メッキ等の熱処理時にメタライズ部が剥がれ易くなり基板の信頼性に問題が生じる。

【0006】 本発明は、基板の機械的強度を高めることができ、これにより、メタライズの接着強度を向上することができるガラス—セラミック焼結体及びその製造方法並びにガラス—セラミック基板を提供することを目的とする。

【0007】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は、上記のような問題点について鋭意検討した結果、所定の組成からなる結晶性ガラスとアルミナからなる組成物を925～1000℃と従来よりも高い温度で焼成することにより、焼成時に液相からスピネル結晶相を生成してガラス相を補強し、磁器の機械的強度を高めることができることを見出し、本発明に至った。

【0008】 即ち、本発明のガラス—セラミック焼結体は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有するガラス—セラミック焼結体であって、スピネル結晶相が焼結体中に10重量%以上存在するものである。

【0009】 また、本発明のガラス—セラミック焼結体は、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する混合粉末にバインダーを添加した後、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において925～1000℃で焼成することにより得られる。

【0010】 さらに、本発明のガラス—セラミック基板は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する焼結体からなる絶縁体と、この絶縁体中に内蔵された銅を主成分とする配線層とを有するガラス—セラミック基板であって、前記絶縁体中には、スピネル結晶相が10重量%以上存在するものである。

【0011】 ここで、スピネル結晶相を焼結体中に10

重量%以上存在させたのは、10重量%よりも少ない場合には、磁器の強度が低下し、これに伴い、メタライズ強度も低下するからである。このスピネル結晶相は、磁器強度並びにメタライズ強度を向上させるという点から焼結体中に10~40重量%、特に18~30重量%含有することが望ましい。

【0012】本発明におけるスピネル結晶相としては、化学組成が $MgAl_2O_4$ で示されるスピネルを主とするものであるが、本発明では、このスピネル $MgAl_2O_4$ のMgの一部をZnで置換したものも含まれる。さらに、焼結体中には、上記スピネル結晶相以外にコーディライトやその他の結晶を含んでも良い。

【0013】 $SiO_2-Al_2O_3-MgO-ZnO-B_2O_3$ 系結晶性ガラスとしては、液相中にスピネル結晶を生成させるために、例えば、ガラス中において、 SiO_2 40~46重量%、 Al_2O_3 25~30重量%、 MgO 8~13重量%、 ZnO 6~9重量%、 B_2O_3 8~11重量%からなるものが使用され、特に、 SiO_2 が42~45重量%、 Al_2O_3 27~30重量%、 MgO 10~12重量%、 ZnO が7~9重量%、 B_2O_3 が9~10重量%からなるものが使用される。

【0014】本発明においては、上記のような結晶性ガラスを焼結体中65~90重量%、アルミナを10~35重量%含有させることが望ましく、さらに、焼結体中における結晶性ガラスは、70~80重量%、アルミナは20~30重量%であることが望ましい。

【0015】このようなガラスセラミック焼結体は、例えば、前述した所定量の SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 からなる結晶性ガラス粉末と、セラミックフィラーとしてのアルミナ粉末を所定量混合した後、所望によりバインダー、可塑剤、トルエン等の溶媒を添加し、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において、925~1000℃において0.1~2.0時間焼成することにより得られる。焼成温度は特に950~1000℃が望ましい。非酸化性雰囲気とは、本発明では N_2 、 H_2 、Ar雰囲気や H_2O を含有した N_2 雰囲気をいう。

【0016】本発明においてスピネル結晶相をガラス中に生成するには、焼成温度を925~1000℃とすることが重要である。また、結晶性ガラス粉末の組成を上記のように設定したり、昇温速度を100~600℃/hとすることにより、スピネル結晶相がさらに生成し易くなる。昇温速度は100~300℃/hであることが望ましい。

【0017】尚、ボールミル等で粉碎混合する場合には、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化マグネシウム、シリカ、酸化マンガン、酸化鉄が混入する場合があるが、焼結体中にスピネル結晶が10重量%以上生成するものであれば、何ら問題はない。

【0018】

【作用】本発明のガラスセラミック焼結体および基板は、ガラス中にスピネル結晶相を10重量%以上析出させることにより、焼結体や基板の抗折強度が高くなり、これに伴いメタライズの接着強度を向上することができる。

【0019】また、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO-ZnO-B_2O_3$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有する混合粉末にバインダーを添加した後、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において925~1000℃で焼成することにより、スピネル結晶相を焼結体中の10重量%以上析出させることが可能となる。

【0020】

【実施例】先ず、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO-ZnO-B_2O_3$ 系結晶性ガラス(SiO_2 44重量%、 Al_2O_3 29重量%、 MgO 11重量%、 ZnO 7重量%、 B_2O_3 9重量%)粉末とアルミナ粉末を、表1の組成に従い混合した。そして、この混合物にバインダー、可塑剤、トルエンを添加し、ドクターブレード法により厚さ300 μm のグリーンシートを作成した。そして、このグリーンシートに銅を主成分とするペーストを印刷したものを4~20層積層し、得られた積層体を湿潤窒素中700℃で脱バインダーした後、乾燥した窒素雰囲気中で表1の条件において焼成し、ガラスセラミック多層回路基板を得た。

【0021】得られた多層回路基板について、抗折強度、結晶量、メタライズ強度を測定した。抗折強度は、JIS-1601に準拠して3点曲げ試験により測定し、結晶量については、標準物質と各結晶相を混合した試料についてX線回折による検量線を作成し、この検量線に基づき、焼結体中における各結晶相のピーク強度比より結晶量を測定した。メタライズ強度は、焼成後の寸法が直径2mmになるように銅を主成分とするペーストを印刷し、表1に記載した条件で焼成した後、銅メタライズ部に半田を用いてリード線を接合し、荷重20mm/minの条件で垂直引っ張り試験を行い、メタライズ強度を測定した。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

10

20

30

40

試料 番号	結晶性 ガラス (重量%)	アルミナ (重量%)	昇温速 度(℃ /h)	焼成 温度、時間 ℃ h	抗折強度 (kg/mm ²)	焼結体中の結晶相 (重量%) スピネル 玻璃結晶	メタライズ 強度 kg/mm ²
1	70	30	300	1000 1	30	5 30	3.7
2	70	30	300	950 1	28	3 16	3.5
3	70	30	300	925 1	26	2 11	3.4
*4	70	30	300	900 1	21	4 7	1.8
5	70	30	100	1000 1	28	7 30	3.2
6	70	30	600	1000 1	27	2 20	3.2
7	70	30	100	950 1	26	4 18	3.2
8	70	30	600	950 1	25	2 15	3.0
9	65	35	300	1000 1	28	5 28	2.8
*10	70	30	100	900 1	22	8 8	2.0
*11	70	30	600	900 1	20	3 5	1.7
12	75	25	300	1000 1	27	4 29	3.4
13	70	30	600	925 1	25	4 10	3.0
14	70	30	300	950 2	27	4 19	3.6
15	80	20	300	950 1	26	7 20	3.2
16	90	10	300	950 0.1	27	3 23	3.2
17	75	25	100	1000 2	30	8 40	3.6

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0023】この表1より、本発明の試料では抗折強度が25 kg/mm²以上であり、これに伴いメタライズ強度も3 kg/mm²以上と優れた特性を示した。これに対して、比較例では、抗折強度が低いため、メタライズ強度が低くなった。

【0024】また、本発明者等は、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZnO、B₂O₃を上記組成の範囲内で変化した結晶性ガラスと、アルミナによりガラスセラミック焼結体を作製し、上記のように抗折強度等について測定したところ、上記のように925℃以上の温度で焼成した場合にはガラス中にスピネル結晶相が焼結体に対して10重量%以上析出し、抗折強度が25 kg/mm²以上と向上し、メタライズ強度が3 kg/mm²以上と向上することを確認した。

*上と高くなることを確認した。

【0025】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のガラスセラミック焼結体及び基板では、ガラス中にスピネル結晶相を焼結体中の10重量%以上析出させることにより、焼結体の抗折強度が25 kg/mm²以上と高くなり、これに伴いメタライズの接着強度を3 kg/mm²以上と向上することができる。また、SiO₂-Al₂O₃-MgO-ZnO-B₂O₃系結晶性ガラスとアルミナとを含有する混合粉末にバインダーを添加した後、所定形状に成形し、非酸化性雰囲気中において925~1000℃で焼成することにより、ガラスにスピネル結晶相を10重量%以上析出させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

H05K 1/03

識別記号

庁内整理番号

B 7511-4E

F I

技術表示箇所

H01L 23/14

C

(72) 発明者 米倉 秀人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034668

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/495
C04B 35/16
H01L 23/15
H05K 1/03

(21)Application number : 08-172384

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 25.07.1994

(72)Inventor : OHTANI MAMITSU
HARANO SATOSHI
MATSUDA TADAHIRO
YONEKURA HIROTO

(54) GLASS-CERAMIC SINTERED COMPACT, ITS PRODUCTION AND GLASS-CERAMIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a glass-ceramic sintered compact capable of enhancing the mechanical strength of a substrate the bonding strength of a metallizing layer.

CONSTITUTION: A binder is added to a powdery mixture contg. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ type crystalline glass and alumina and they are compacted into a prescribed shape and fired at $925\text{-}1,000^\circ\text{C}$ in a nonoxidizing atmosphere to obtain the objective glass-ceramic sintered compact contg. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ type crystalline glass and alumina. In this sintered compact, 10wt.% spinel crystal phase exists.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3121990

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office